I.

Einwirkung von Ferrichlorid auf Oxymethylencampher

II.

Ester des Camphylcarbinols

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Margrit Schaerer

aus Basel und Bern

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1925

I.
Einwirkung von Ferrichlorid auf Oxymethylencampher

II.
Ester des Camphylcarbinols

Verkürzte Fassung der
Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Margrit Schaerer
aus Basel und Bern

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1925

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Rupe* und Dr. *Fr. Fichter*.

Basel, den 25. November 1924.

Prof. Dr. *F. Zschokke*
Dekan.

Fräulein *Margrit Schaerer* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 25. November 1924 erlaubt, diese verkürzte Fassung ihrer am 25. November 1924 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Anstalt für Organ. Chemie der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen VI, Fasciculus Sextus, Jahrgang 1923 und Volumen VIII, Fasciculus Sextus, Jahrgang 1925.

MEINEN LIEBEN ELTERN

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548825_0118

Sonderabdruck aus
HELVETICA CHIMICA ACTA
Volumen VI Fasciculus Sextus.

Einwirkung von Ferrichlorid auf Oxymethylencampher

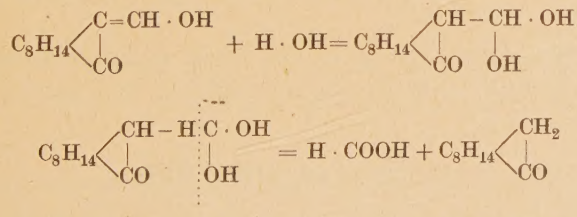
von

Hans Rupe und Margrit Schärer.

(24. X. 23.)

Der Entdecker des Oxymethylencamphers hat schon die intensive Rotviolettfärbung beobachtet, welche dieser Körper mit Ferrichlorid gibt[1]), wie auch alle Oxymethylenverbindungen diese Enolreaktion geben. Vor kurzem hat nun *H. Schmid* in unserem Laboratorium die Beobachtung gemacht, dass Oxymethylencampher bei längerem Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Ferrichlorid weitgehend verändert wird. Es entstand ein schön krystallisierender, weisser Körper, der damals noch nicht näher untersucht wurde[2]). Wir haben diese Untersuchungen fortgesetzt und gefunden, dass dieser Körper α-Chlorcampher ist. Führt man dieselbe Reaktion mit Ferribromid aus, so erhält man in noch besserer Ausbeute α-Bromcampher.

Der Mechanismus dieser Reaktion ist noch nicht ganz klar. Campher selbst gibt, wie wir gefunden haben, unter diesen Bedingungen keinen Chlorcampher, so dass eine intermediäre Bildung von Campher aus Oxymethylencampher durch Anlagerung von Wasser und Abspaltung von Ameisensäure nicht anzunehmen ist. Zudem geht die Reaktion auch in absolut alkoholischer Lösung.

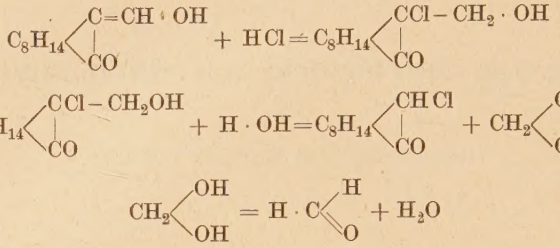


Wir neigen mehr zu einer zweiten Annahme: an Oxymethylencampher lagert sich Salzsäure an, dann wird unter Aufnahme einer Molekel Wasser Chlorcampher gebildet und Formaldehyd abgespalten. Allerdings gelang es uns weder Formaldehyd noch Ameisensäure nach-

[1]) A. **281**, 340, 343 (1894).

[2]) *Rupe* und *Schmid*, Helv. **5**, 783 (1922).

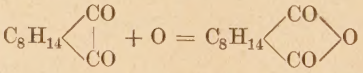
zuweisen. Diese können aber weiter oxydiert worden sein bis zu Kohlensäure.



Nicht ausgeschlossen erscheint uns, dass sich zunächst Ferrichlorid an die Doppelbindung angelagert hat.

Bei länger dauernder Einwirkung von Ferrichlorid auf Oxymethylencampher entsteht neben Chlorcampher noch ein zweiter Körper, nämlich Camphersäure-anhydrid, das merkwürdigerweise mit Wasserdampf überdestillierte.

Für die Bildung des Camphersäure-anhydrids glauben wir eine einfache Erklärung gefunden zu haben. Das rohe Gemisch der Körper war intensiv gelb gefärbt, was zweifellos auf das Vorhandensein von Campherchinon zurückzuführen ist. Allerdings gelang es uns nicht, das Campherchinon selbst zu isolieren. Es lag offenbar nur in sehr kleiner Menge vor und wurde durch Ferrichlorid gleich weiter oxydiert. Aber schon *Aschan* und *Manasse* haben gezeigt, dass sich Campherchinon sehr leicht zu Camphersäure bezw. Camphersäure-anhydrid oxydieren lässt[1]).



Wie wir erwarteten, gelang es uns leicht, durch Kochen mit Ferrichloridlösung Campherchinon in Camphersäure überzuführen.

Experimenteller Teil.

Wir arbeiteten anfangs so, wie in der erwähnten Arbeit von *Rupe* und *Schmid* angegeben wurde. Eine abgewogene Menge Oxymethylencampher wurde in genügend Alkohol gelöst und unter Rückfluss mit so viel einer Ferrichloridlösung von 36,7% ($d = 1{,}448$) gekocht, dass auf eine Molekel Oxymethylencampher drei Atome Sauerstoff kamen.

[1]) *Aschan*, B. **27**, 1446, 1448 (1894); **30**, 657 (1897); *Manasse*, B. **30**, 659 (1897).

Die Ausbeuten an Chlorcampher waren indessen sehr unbefriedigend und wechselnd. Sie waren nicht nur abhängig von der Menge Ferrichlorid, sondern auch von der Zeitdauer des Erwärmens.

Oxymethylen-campher	*$FeCl_3$ entsprechend*	*Erhitzt während*	*Ausbeute an Rohprodukt*
		I.	
5 gr	1 O	3 Stunden	0,65 gr
5 gr	2 O	3 Stunden	0,95 gr
5 gr	3 O	3 Stunden	1,12 gr
5 gr	4 O	3 Stunden	1,27 gr
5 gr	5 O	3 Stunden	1,62 gr
		II.	
5 gr	3 O	1,5 Stunden	1,21 gr
5 gr	3 O	3 Stunden	1,12 gr
5 gr	3 O	6 Stunden	1,19 gr
5 gr	3 O	15 Stunden	1,34 gr
5 gr	3 O	38 Stunden	1,64 gr
5 gr	3 O	50 Stunden	2,25 gr

Auch da liess sich durch gleichzeitiges Steigern der Ferrichloridmenge die Ausbeute noch erhöhen:

5 gr	5 O	24 Std.	1,81 gr

Eine bessere Ausbeute wurde bei der Darstellung von α-Bromcampher mit Ferribromid erzielt:

5 gr	2 O	21 Std.	2,42 gr Brom-campher (entspricht 1,95 gr Chlor-campher)

Zunächst wurde nun mit Wasserdampf destilliert. Der Alkohol ging über, der aber nur Spuren von α-Chlorcampher enthielt. Sobald sich das Destillat trübte, wurde die Vorlage gewechselt und dann so lange destilliert, bis die Flüssigkeit wieder klar überging. Alles wurde ausgeäthert, der Äther zur Entfernung des Oxymethylencamphers mit etwas Natronlauge geschüttelt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers hinterblieb eine weisse Masse. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol wurde der Körper in weissen

Blättchen erhalten vom Smp. 92—92,5°. Ein Mischschmelzpunkt mit reinem α-Chlorcampher gab keine Depression.

I. 0,2006 gr Subst. gaben 0,1516 gr AgCl
II. 0,2556 gr Subst. gaben 0,1934 gr AgCl

$C_{10}H_{15}OCl$ Ber. Cl 19,01%
Gef. „ 18,70; 18,72%

Dieses Resultat gilt nur für diejenigen Versuche, bei denen nicht länger als 15 Stunden erhitzt wurde. Sobald 38 oder mehr Stunden gekocht wurde, entstand neben α-Chlorcampher ein zweiter Körper. Durch wiederholtes Behandeln des zitronengelb gefärbten Rohproduktes mit eiskaltem Petroläther konnte eine Trennung erzielt werden. Der lösliche Teil zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Smp. und die übrigen Eigenschaften des Chlorcamphers, die unlösliche Substanz aber war chlorfrei und zeigte den Smp. 218—219°. Sie krystallisierte aus Alkohol in schönen, langen (2,5 cm), fast farblosen Krystallnadeln.

Die Analysen stimmen, wenn auch nicht vollkommen, auf Camphersäure-anhydrid:

I. 0,1586 gr Subst. gaben 0,3794 gr CO_2 und 0,1132 gr H_2O
II. 0,1586 gr Subst. gaben 0,3801 gr CO_2 und 0,1134 gr H_2O

$C_{10}H_{14}O_3$ Ber. C 65,89 H 7,75%
Gef. „ 65,24; 65,36 „ 7,99; 8,00%

Der Smp. unserer Substanz liegt etwa zwei Grade tiefer als der des reinen Camphersäure-anhydrids (220—221°). Der Smp. eines Gemisches mit reinem Camphersäure-anhydrid gab keine Erniedrigung. Schliesslich wurde der fragliche Körper durch Kochen mit Sodalösung zersetzt. Die auf solche Weise gewonnene Säure besass genau den Smp. der Camphersäure 187°, und eine Mischung mit reiner Camphersäure schmolz genau ebenso[1]).

Camphersäure-anhydrid wurde der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, und es zeigte sich tatsächlich, dass ca. ein Drittel davon als Anhydrid aus dem Destillat gewonnen werden konnte, während sich der Rest als Camphersäure im Destillat und im Rückstand befand. Es zeigte sich ferner, dass Camphersäure-anhydrid in Petroläther schwer löslich ist.

---

[1]) Nach *Yasuhiko Asahina* und *Saburo Mituhori* wird auch Menthon durch Ferrichlorid oxydiert; die Oxydationsprodukte sind aber nicht analog. C. **1922**, III. 362 und Journ. Pharm. Soc. Japan **1922**, Nr. 482.

Eine alkoholische Lösung von 2,2 gr Campherchinon wurde mit einer wässrigen Ferrichloridlösung (3 Atome O auf 1 Mol. Campherchinon) versetzt und das Gemisch unter Rückfluss während einer Stunde zum Sieden erhitzt. Hierauf wurde mit Wasserdampf destilliert. Neben unverändertem Campherchinon ging wenig weisse Substanz über. Das trübe Destillat wurde sodaalkalisch gemacht, unter Rückfluss ca. eine halbe Stunde lang gekocht und ausgeäthert zur Entfernung des Campherchinons. Anderseits wurde aus der im Destillierkolben befindlichen Flüssigkeit durch Erhitzen mit Sodalösung das Eisen als Hydroxyd ausgefällt. Das Filtrat wurde mit der vom Campherchinon befreiten alkalischen Lösung vereinigt, konzentriert, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieben 1,3 gr einer schmutzig weissen, etwas öligen Substanz zurück. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heissem Wasser wurden schöne, weisse Krystalle vom Smp. 182° erhalten. Weiter liess sich der Smp. nicht erhöhen; ein Mischschmelzpunkt mit Camphersäure vom Smp. 180—182° zeigte jedoch keine Erniedrigung.

In der öligen Verunreinigung des Rohproduktes vermuten wir höhere Fettsäuren, die wohl auch daran schuld sind, dass sich trotz wiederholtem Umkrystallisieren der Smp. der reinen Camphersäure 187° nicht erreichen liess. Die Oxydationswirkung des Ferrichlorids scheint also noch weiter zu gehen.

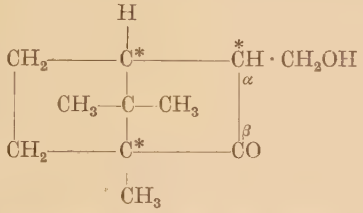
Zur weiteren Identifizierung wurde die so gewonnene Camphersäure durch Erhitzen mit Acetylchlorid in Camphersäure-anhydrid übergeführt, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzin den richtigen Smp. von 220—221° hatte.

Bei der Einwirkung von Ferrichlorid auf Oxymethylencampher entstehen demnach: α-Chlorcampher, Campherchinon und Camphersäure-anhydrid.

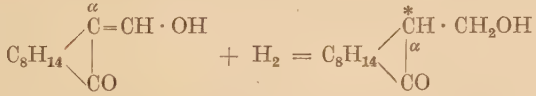
Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Ester des Camphylcarbinols.

Da die Untersuchung der optisch aktiven Ketone schon zahlreiche interessante Resultate gezeitigt hat, so war es sehr wünschenswert, auch einen Ketoalkohol und seine Abkömmlinge zu diesen Arbeiten heranzuziehen. Dazu wählten wir den jetzt leicht zugänglichen, einfachsten primären Alkohol des Camphers, das Camphylcarbinol.



In ihm befindet sich die Ketogruppe in der β-Stellung zur Alkoholgruppe, ausserdem ist sie zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen benachbart. Das eine dieser Kohlenstoffatome, das α-Kohlenstoffatom, wird erst bei der Reduktion des Oxymethylencamphers asymmetrisch,



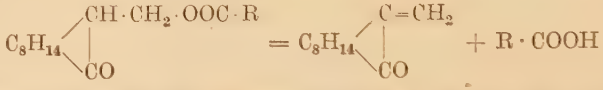
und es wäre infolgedessen bei der Bildung des Camphylcarbinols das Auftreten zweier optischer Isomeren zu erwarten. Nun ist aber schon weit über 1 kg des Alkohols dargestellt worden, und es konnten nie zwei verschiedene Körper isoliert werden.

Es bedeutete für uns eine gewisse Überraschung, dass der Isobuttersäure-ester des Camphylcarbinols in zwei Formen auftritt. Die Verbindung krystallisierte teilweise, und die feste Phase konnte in reiner Form abgetrennt werden. Sie zeigte in 10-proz. Benzollösung $[\alpha]_D^{20} = 23{,}48^0$. Da die abgesonderte, flüssige Phase 13^0 höher dreht, so muss mit Sicherheit angenommen werden, dass noch eine zweite, niedriger schmelzende Form von bedeutend höherer Drehung vorhanden ist, die allerdings nicht ganz rein dargestellt werden konnte. Daraus könnte der Schluss gezogen werden, dass diese beiden Isobuttersäure-ester sich von den zwei Formen des Camphylcarbinols ableiten würden. Ob auch zwei Propionsäure-ester existieren, lässt sich auf Grund unserer Messungen nicht sicher feststellen.

Es ist also nicht ausgeschlossen, dass in dem scheinbar ganz einheitlichen, flüssigen Camphylcarbinol zwei optische Isomere vorhanden

sind. Merkwürdig ist bloss, dass nur selten zwei Ester entstehen, dass z. B. der feste Benzoylester ganz einheitlich ist.

Was die Ester des Camphylcarbinols im allgemeinen anbetrifft, so sind sie sehr empfindliche Substanzen, die sich unter vermindertem Druck nicht unzersetzt destillieren lassen. Sie spalten sich teilweise in Methylencampher und freie Säure:



Eine ganz minimale Zersetzung scheint auch bei der Hochvakuumdestillation stattzufinden, denn in allen den Fällen, wo es sich um die Ester fester Säuren handelte, konnten in der Vorlage einzelne sehr kleine Krystalle beobachtet werden. In den Analysen kam dies allerdings nur beim Sorbinsäure-ester zum Ausdruck. Diese gleiche Empfindlichkeit zeigte sich schon bei Estern des Menthols, die sich zum Teil auch nur im Hochvakuum destillieren liessen[1]).

In optischer Beziehung zeigen die Ester des Camphylcarbinols ein weitgehend normales Verhalten. Die einzelnen Drehungen weichen nur sehr wenig voneinander ab, und keiner der von uns dargestellten Ester zeigt eine stärkere Anomalie der Rotationsdispersion. Das ergibt sich auch beim Betrachten der Konstanten, welche alle sehr miteinander übereinstimmen, wenigstens für die in Substanz (ohne Lösungsmittel) polarisierten Körper.

Tabelle I.

In Substanz 0,5 dm-Rohr	$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	λ_α	λ_0^2	P. R. D.
Camphylcarbinol[2]) über die $CaCl_2$-Verbindung gereinigt	62,22°	113,37°	2,45	578,2	0,10232	185,00
Essigsäure-ester[2]) . . .	53,78°	120,57°	2,38	587,6	0,09570	181,80
Propionsäure-ester, I	55,37°	131,87°	2,39	586,2	0,09632	181,95
verflüssigt II	54,75°	130,39°	2,39	587,2	0,09586	181,81
Isobuttersäure-ester, Gemisch	56,16°	141,63°	2,33	594,7	0,09040	178,80
Buttersäure-ester . . .	53,45°	134,80°	2,32	596,2	0,08915	178,01
Valeriansäure-ester . .	49,18°	130,93°	2,32	596,2	0,08923	178,08
Hexahydro-benzoesäure-ester	49,49°	144,62°	2,31	598,2	0,08771	177,18
Phenylessigsäure-ester .	40,94°	122,90°	2,37	589,5	0,09469	181,40
Hydrozimtsäure-ester .	38,56°	121,17°	2,34	593,2	0,09169	179,62
Zimtsäure-ester	46,06°	143,79°	2,40	585,6	0,09705	182,43
Crotonsäure-ester . . .	56,52°	141,41°	2,34	593,7	0,09088	178,97
Sorbinsäure-ester . . .	54,55°	150,67°	2,37	589,6	0,09388	180,64

[1]) *Rupe*, A. **369**, 318 (1909). [2]) Nach *A. Akermann*, Diss. Basel 1919.

Es betragen die Mittel für (I)

	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	λ_α	λ_0^2	P.R.D.
I	2,36	591,5	0,09271	180,06
II	2,31	598,0	0,0899	179,3

Das Camphylcarbinol ist dabei nicht aufgenommen worden, da es eine etwas besondere Stellung einnimmt. Die grösste Differenz des P. R. D. ist ± 3, wenn man das Carbinol aus der Reihe weglässt. Reihe II zeigt die Konstanten für Methylencampherderivate, sie sind sozusagen identisch mit obigen.

Etwas grösser ist die Differenz zwischen den Konstanten der Körper in 10-proz. Benzollösung. Wie immer, wenn Ketone zur Untersuchung vorlagen, macht sich auch hier der grosse Einfluss des Lösungsmittels bemerkbar.

Tabelle II.

In 10-proz. Benzollösung 1 dm-Rohr	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$ (Subst.) $-[\alpha]_D^{20}$ (Lösg.)	$[M]_D$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	λ_α	λ_0^2	P.R.D.
Ameisensäure-ester[1]) . .	18,13°		38,27°	3,22	517,6	0,14741	198,70
Essigsäure-ester[1]) . . .	25,85°	27,93°	57,96°	2,74	576,6	0,11417	194,80
Propionsäure-ester . . I	16,15°	39,22°	38,47°	3,15	527,7	0,14761	202,75
II	17,22°	37,53°	41,00°	3,10	534,1	0,14378	202,51
Isobuttersäure-ester fest	23,48°	32,68°	59,21°	2,73	555,6	0,12309	194,93
flüssig	36,85°	19,31°	92,92°	2,45	580,2	0,10184	185,15
Buttersäure-ester . . .	33,35°	20,10°	84,12°	2,47	578,2	0,10411	186,58
Valeriansäure-ester . .	29,57°	19,61°	78,73°	2,44	583,0	0,10339	187,48
Hexahydro-benzoesäure-ester	32,16°	17,33°	93,98°	2,42	584,2	0,09968	184,45
Benzoesäure-ester[1]). . .	29,14°		83,40°	2,72	548,0	0,12342	192,50
Phenylessigsäure-ester .	26,59°	14,35°	79,81°	2,56	568,3	0,11111	189,42
Hydrozimtsäure-ester .	27,43°	11,13°	86,18°	2,49	575,7	0,10455	186,15
Zimtsäure-ester	21,82°	24,24°	68,11°	2,53	572,2	0,10897	188,90
Crotonsäure-ester . . .	34,30°	22,22°	85,80°	2,51	574,2	0,10702	187,84
Sorbinsäure-ester . . .	33,86°	20,69°	93,52°	2,54	569,8	0,10997	188,97

Man sieht aus Tabelle II, dass der Drehungsunterschied für $[\alpha]_D^{20}$ zwischen der rein flüssigen Substanz und ihrer 10-proz. Benzollösung mit steigendem Molekulargewicht abnimmt.

Interessant scheint uns hier noch folgendes zu sein: trägt man nach *Lowry* und *Dixon* reziproke spezifische Drehungen über die Qua-

[1]) Nach *A. Akermann*, Diss. Basel 1919.

drate der Wellenlängen auf, so erhält man gerade Linien, wenn die Körper normale Rotationsdispersion besitzen, Kurven oder Zickzacklinien, wenn letzteres nicht der Fall ist. Isobuttersäure- und Propionsäure-ester geben nun bei dieser graphischen Behandlung keine geraden Linien (Fig. 1).

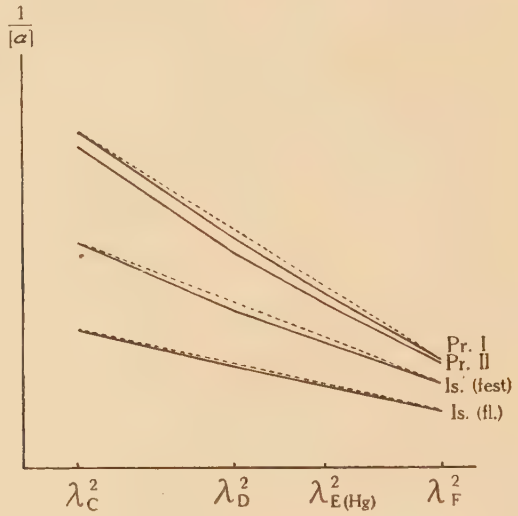


Fig. 1. Pr. = Propionsäure-ester, Is. = Isobuttersäure-ester } in 10-proz. Benzollösung.

Die Abweichungen sind nicht besonders stark und man hätte unter anderen Umständen dieser Tatsache keine besondere Aufmerksamkeit zu schenken, da diese graphische Methode nur ein Hilfsmittel von annähernder Genauigkeit ist, wenn wir nicht gerade hier, wenigstens sicher beim Isobuttersäure-ester, zwei Formen aufgefunden hätten. Da, wie schon bemerkt, Camphylcarbinol mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome besitzt, so ist die Möglichkeit gegeben, dass zwei Kurven der Rotationsdispersion vorhanden sind, welche nicht ganz im gleichen Sinne verlaufen, so dass auf solche Weise eine leichte Anomalie zustande kommt.

Normalerweise drehen die Ester der ungesättigten Säuren Croton- und Zimtsäure stärker als die Ester der gesättigten Buttersäure und Hydrozimtsäure. Dagegen dreht der Benzoesäure-ester etwas schwächer als der Hexahydro-benzoesäure-ester, während die Menthylester der beiden Säuren gerade das umgekehrte Verhalten zeigen[1]). In dem vorliegenden Falle macht sich sicher schon wieder der so oft beobachtete, die Drehung herabsetzende Einfluss bemerkbar, den die Häufung der ungesättigten Reste ausübt, hier die Kombination der CO- mit der

[1]) A. **327**, 188 (1903).

$C_6H_5 \cdot CO$-Gruppe[1]). Ersetzt man in der Phenylessigsäure und Hydrozimtsäure die Gruppe C_6H_5 durch CH_3, so sieht man, dass Propionsäureester und Buttersäure-ester viel stärker drehen:

		Unterschied der Drehungen.
$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOR$	40,94°	14,43°
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOR$	55,37°	
$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOR$	38,56°	14,89°
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOR$	53,45°	

Ferner nimmt auch hier wie bei den Menthylestern mit der Entfernung des Phenylrestes vom asymmetrischen Komplex die Drehung in auffallender Weise ab. Die sonst so stark wirkende Phenylgruppe verliert, wenn sie sich vom asymmetrischen Komplex entfernt, sehr rasch ihre Wirksamkeit. In grösster Nähe ist, im Benzoesäure-ester, der Phenylrest etwas wirksamer als der Methylrest: Benzoesäure-ester $[\alpha]_D = 29{,}14°$; Essigsäure-ester $[\alpha]_D = 25{,}85°$. Diese merkwürdige Tatsache ist früher schon ausführlich besprochen worden[2]).

Experimentelles.

Zur Darstellung der nachfolgend beschriebenen Ester gingen wir fast ausnahmslos von einer Lösung des Camphylcarbinols in Pyridin und von den Säurechloriden aus. Diese wurden in der Mehrzahl mit Thionylchlorid dargestellt, seltener mit Phosphortrichlorid. Bei der Propionsäure musste ausnahmsweise das Bromid dargestellt werden, da die Sdp. von Propionylchlorid, Phosphortrichlorid und Thionylchlorid sehr nahe beieinander liegen und sich eine sichere Trennung der verschiedenen Bestandteile deshalb nicht ausführen liess. Ganz besondere Sorgfalt erforderte die Darstellung der Chloride der ungesättigten Säuren, denn in allen den Fällen, wo freie Salzsäure auftritt, besteht die Möglichkeit, dass sich der Chlorwasserstoff an die Doppelbindungen anlagert. Nach einer Reihe von Versuchen stellte sich heraus, dass für das Crotonyl- und das Sorbinsäure-chlorid die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf das mit absol. Äther angefeuchtete Natriumsalz die zweckmässigste Darstellungsmethode ist.

Für die Veresterung benützten wir im allgemeinen die folgende Arbeitsmethode: Man löst ein Mol. Camphylcarbinol in 1¼ Mol. Pyridin[3]) und gibt unter beständigem Umschütteln und zeitweisem Kühlen am Wasserhahn allmählich aus einem Tropftrichter ein Mol. Säurechlorid hinzu. In den Fällen, wo voraussichtlich die Sdp. des Esters und des Camphylcarbinols nahe beieinander liegen und infolgedessen eine Trennung durch Fraktionieren schwierig ist, wird ein kleiner Überschuss von Säurechlorid angewandt, um womöglich alles Carbinol zu verestern. Das Reaktionsgemisch lässt man über Nacht mit einem Calciumchloridrohr verschlossen stehen und erhitzt es tags darauf während 1—3 Stunden auf einem siedenden Wasserbade. Nach dem Er-

[1]) A. **369**, 356 (1909); A. **402**, 149 (1913); A. **409**, 331 (1915).
[2]) A. **369**, 365 (1909); A. **395**, 128 (1913); A. **409**, 345 (1915).
[3]) Pyridin I von *Kahlbaum*.

kalten wird es mit verdünnter Salzsäure versetzt und mehrmals ausgeäthert. Zur vollständigen Entfernung des Pyridins und der Säure schüttelt man die Ätherlösung wiederholt mit verdünnter Salzsäure und verdünnter Natronlauge tüchtig durch. Da das Camphylcarbinol in der Wärme gegen Alkali sehr empfindlich ist, behandelt man die Ätherlösung zur Entfernung der letzten Reste des Alkalis zum Schlusse noch mit konzentrierter Kaliumbisulfatlösung. Man trocknet sie über Magnesiumsulfat, destilliert den Äther ab und erhitzt zu seiner vollständigen Entfernung das Rohprodukt während mehrerer Stunden unter vermindertem Druck auf 40—50°. Hierauf wird der Ester wiederholt im Hochvakuum fraktioniert.

Die Ausbeuten an Rohprodukt waren meistens sehr gut, in einzelnen Fällen fast theoretisch, nur beim Crotonsäure-ester waren sie aus unbekannten Gründen unbefriedigend.

Für die Destillation im Hochvakuum wurden verschiedene Quecksilber-luftpumpen benützt, zuletzt eine grosse Quecksilber-luftpumpe aus Stahl von der Firma *Pfeiffer* in Wetzlar. Die Angaben der Sdp. beziehen sich fast alle auf diese Stahlpumpe, die eine Kombination einer Fallpumpe mit einer Stufenstrahlpumpe darstellt und im Vorvakuum eine zweikapselige Ölpumpe erfordert. Bei ihrer Verwendung konnten die Ester bei Temperaturen destilliert werden, die bis 90° unter der Siedetemperatur bei vermindertem Drucke, bei 11 mm, also mehr als 200° unter dem Sdp. bei Atmosphärendruck lagen.

Propionsäure-ester.

$C_{10}H_{15}O \cdot CH_2 \cdot OOC \cdot CH_2 \cdot CH_3$

Rein weisse, krystallisierte Substanz, in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich. Sdp. im Hochvakuum 63°, Smp. unscharf, 28—36°.

0,1716 gr Subst. gaben 0,4446 gr CO_2 und 0,1422 gr H_2O

$C_{14}H_{22}O_3$ Ber. C 70,54 H 9,31%

Gef. „ 70,66 „ 9,27%

Polarisation.

I		C	D	Hg	F
a) in Substanz (verflüssigt).					
Rohr = 0,5 dm	α_λ^{20}	21,65°	28,87°	35,82°	51,76°
$d_4^{20} = 1{,}0430$	$[\alpha]_\lambda^{20}$	41,52	55,37	68,69	99,26
b) in Benzol.					
Rohr = 1 dm p = 10%	α_λ^{20}	0,99°	1,44°	1,93°	3,11°
$d_4^{20} = 0{,}8923$	$[\alpha]_\lambda^{20}$	11,07	16,15	21,64	34,90

Bei einer zweiten Darstellung des Propionsäure-esters wurde eine Substanz erhalten, deren optische Untersuchung etwas andere Resultate zeigte. Sie wurde im Gegensatz zum zuerst dargestellten als Propionsäure-ester II bezeichnet. Es lässt sich nicht sagen, welcher der beiden Ester der reinere ist.

Polarisation.

II		C	D	Hg	F
a) in Substanz (verflüssigt).					
Rohr = 0,5 dm	α_λ^{20}	21,42°	28,52°	35,40°	51,08°
d_4^{20} = 1,0420	$[\alpha]_\lambda^{20}$	41,12	54,75	67,94	98,05
b) in Benzol.					
Rohr = 1 dm p = 10%	α_λ^{20}	1,03°	1,54°	2,02°	3,19°
d_4^{20} = 0,8923	$[\alpha]_\lambda^{20}$	11,54	17,22	22,66	35,79

In Analogie zu den beiden Formen des Isobuttersäure-esters wäre die Möglichkeit vorhanden, dass auch bei der Bildung des Propionsäure-esters zwei verschiedene Körper entstanden sind. Sowohl Propionsäure-ester I als auch II wurden beide zuerst als weiche Masse erhalten, die erst nach Abpressen auf Ton ihre Krystallnatur deutlich zu erkennen gab. Einen flüssigen Propionsäure-ester zu isolieren gelang zwar nicht, aber es wäre denkbar, dass die Differenzen der optischen Messungen davon herrühren würden, dass dem einen oder andern noch etwas mehr einer flüssigen Form anhaftet.

Isobuttersäure-ester.

$C_{10}H_{15}O \cdot CH_2 \cdot OOC \cdot CH(CH_3)_2$

Der Isobuttersäure-ester des Camphylcarbinols wurde zunächst als farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit erhalten, die sich in Alkohol, Äther und Benzol leicht löste. Sdp. im Hochvakuum 61°.

0,1672 gr Subst. gaben 0,4374 gr CO_2 und 0,1442 gr H_2O

$C_{15}H_{24}O_3$ Ber. C 71,37 H 9,59%

Gef. „ 71,35 „ 9,65%

Polarisation.

In Substanz		C	D	Hg	F
Rohr = 0,5 dm	α_λ^{20}	21,68°	28,69°	35,44°	50,54°
d_4^{20} = 1,0217	$[\alpha]_\lambda^{20}$	42,43	56,16	69,38	98,94

Bei mehrwöchentlichem Stehen erstarrte der Isobuttersäure-ester teilweise zu einer schönen, farblosen, krystallisierten Substanz, die durch Abnutschen vom flüssigen Teil getrennt wurde. Nach dem Abpressen auf Ton wurde die feste Substanz nochmals im Hochvakuum destilliert. Smp. 31,5—33°.

Polarisation.

In Benzol		C	D	Hg	F
Rohr = 1 dm	α_λ^{20}	1,47°	2,09°	2,66°	4,01°
p = 10%					
d_4^{20} = 0,8907	$[\alpha]_\lambda^{20}$	16,49	23,48	29,90	45,00

Auch der flüssige Teil wurde in frisch destilliertem Zustande in 10-proz. Benzollösung polarisiert.

Polarisation.

In Benzol		C	D	Hg	F
Rohr = 1 dm	α_λ^{20}	2,40°	3,28°	4,09°	5,88°
p = 10%					
d_4^{20} = 0,8907	$[\alpha]_\lambda^{20}$	26,92	36,85	45,87	66,04

Buttersäure-ester.

$C_{10}H_{15}O \cdot CH_2 \cdot OOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$

Farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit. In Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich. Sdp. im Hochvakuum 73°.

0,2366 gr Subst. gaben 0,6188 gr CO_2 und 0,2017 gr H_2O

$C_{15}H_{24}O_3$ Ber. C 71,37 H 9,59%
Gef. „ 71,33 „ 9,54%

Polarisation.

		C	D	Hg	F
a) in Substanz.					
Rohr = 0,5 dm	α_λ^{20}	20,71°	27,40°	33,80°	48,06°
d_4^{20} = 1,0254	$[\alpha]_\lambda^{20}$	40,39	53,45	65,93	93,74
b) in Benzol.					
Rohr = 1 dm	α_λ^{20}	2,19°	2,97°	3,72°	5,42°
p = 10%					
d_4^{20} = 0,8911	$[\alpha]_\lambda^{20}$	24,62	33,35	41,78	60,77

Ester der n. Valeriansäure.

$C_{10}H_{15}O \cdot CH_2 \cdot OOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$

Wasserhelle, leichtbewegliche Flüssigkeit. In Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich. Sdp. im Hochvakuum 82°.

0,1620 gr Subst. gaben 0,4285 gr CO_2 und 0,1444 gr H_2O

$C_{16}H_{26}O_3$ Ber. C 72,12 H 9,85%
Gef. „ 72,14 „ 9,97%

Polarisation.

		C	D	Hg	F
		a) in Substanz.			
Rohr = 0,5 dm	a_λ^{20}	18,85°	24,94°	30,76°	43,76°
d_4^{20} = 1,0140	$[\alpha]_\lambda^{20}$	37,18	49,18	60,68	86,31
		b) in Benzol.			
Rohr = 1 dm p = 10%	a_λ^{20}	1,95°	2,63°	3,32°	4,77°
d_4^{20} = 0,8900	$[\alpha]_\lambda^{20}$	21,91	29,57	37,26	53,55

Hexahydro-benzoesäure-ester.

$C_{10}H_{15} \cdot O \cdot CH_2 \cdot OOC \cdot C_6H_{11}$

Wasserhelle, leichtbewegliche Flüssigkeit. In Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich. Sdp. im Hochvakuum 95°.

0,2093 gr Subst. gaben 0,5658 gr CO_2 und 0,1800 gr H_2O
0,2396 gr Subst. gaben 0,6493 gr CO_2 und 0,2104 gr H_2O

$C_{18}H_{28}O_3$ Ber. C 73,92 H 9,66%
Gef. „ 73,73; 73,91 „ 9,62; 9,83%

Polarisation.

		C	D	Hg	F
		a) in Substanz.			
Rohr = 0,5 dm	a_λ^{20}	19,68°	26,00°	32,04°	45,41°
d_4^{20} = 1,0507	$[\alpha]_\lambda^{20}$	37,46	49,49	60,98	86,44
		b) in Benzol.			
Rohr = 1 dm p = 10%	a_λ^{20}	2,12°	2,87°	3,58°	5,14°
d_4^{20} = 0,8931	$[\alpha]_\lambda^{20}$	23,76	32,16	40,10	57,52

Phenylessigsäure-ester.

$C_{10}H_{15}O \cdot CH_2 \cdot OOC \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$

Farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit. In Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich. Sdp. im Hochvakuum 120°.

0,2177 gr Subst. gaben 0,6055 gr CO_2 und 0,1596 gr H_2O

$C_{19}H_{24}O_3$ Ber. C 75,95 H 8,06%
Gef. „ 75,85 „ 8,20%

Polarisation.

		C	D	Hg	F
a) in Substanz.					
Rohr = 0,5 dm	α_λ^{20}	16,77°	22,32°	27,69°	39,75°
d_4^{20} = 1,0902	$[\alpha]_\lambda^{20}$	30,76	40,94	50,80	72,93
b) in Benzol.					
Rohr = 1 dm	α_λ^{20}	1,73°	2,38°	3,00	4,44°
p = 10%					
d_4^{20} = 0,8960	$[\alpha]_\lambda^{20}$	19,35	26,59	33,45	49,51

Hydrozimtsäure-ester.

$C_{10}H_{15}O \cdot CH_2 \cdot OOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$

Wasserhelle, leichtbewegliche Flüssigkeit. In Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich. Sdp. im Hochvakuum 141°.

0,2756 gr Subst. gaben 0,7712 gr CO_2 und 0,2018 gr H_2O

$C_{20}H_{26}O_3$ Ber. C 76,38 H 8,34%

Gef. „ 76,32 „ 8,19%

Polarisation.

		C	D	Hg	F
a) in Substanz.					
Rohr = 0,5 dm	α_λ^{20}	15,66°	20,81°	25,73°	36,71°
d_4^{20} = 1,0791	$[\alpha]_\lambda^{20}$	29,03	38,56	47,70	68,04
b) in Benzol.					
Rohr = 1 dm	α_λ^{20}	1,80°	2,46°	3,06°	4,47°
p = 10%					
d_4^{20} = 0,8954	$[\alpha]_\lambda^{20}$	20,07	27,43	34,21	49,88

Zimtsäure-ester.

$C_{10}H_{15}O \cdot CH_2 \cdot OOC \cdot CH = CH \cdot C_6H_5$

Farbloses, sehr dickflüssiges Öl. In Äther und Benzol leicht löslich, in Alkohol ziemlich schwer löslich. Sdp. im Hochvakuum 145°.

0,2176 gr Subst. gaben 0,6128 gr CO_2 und 0,1511 gr H_2O

$C_{20}H_{24}O_3$ Ber. C 76,88 H 7,75%

Gef. „ 76,81 „ 7,77%

Polarisation.

		C	D	Hg	F
		a) in Substanz.			
Rohr = 0,5 dm	α_λ^{20}	18,97°	25,34°	31,47°	45,49°
d_4^{20} = 1,1004	$[\alpha]_\lambda^{20}$	34,49	46,06	57,20	82,67
		b) in Benzol.			
Rohr = 1 dm p = 10%	α_λ^{20}	1,44°	1,97°	2,48°	3,64°
d_4^{20} = 0,9030	$[\alpha]_\lambda^{20}$	15,95	21,82	27,45	40,28

Crotonsäure-ester.

$C_{10}H_{15}O \cdot CH_2 \cdot OOC \cdot CH = CH \cdot CH_3$

Da es uns auf keine Weise gelang, das in der käuflichen Crotonsäure befindliche Halogen zu entfernen, und keine andere Darstellungsmethode uns halogenfreie Säure lieferte, so oxydierten wir direkt Crotonaldehyd mit Sauerstoff[1]). Zu diesem Zweck beschickten wir einen Trockenturm von 25 cm Höhe mit *Raschig*-ringen aus Glas, und liessen aus einem Tropftrichter sehr langsam Crotonaldehyd darüber hinabrieseln, während wir ihm nach dem Gegenstromprinzip Sauerstoff entgegenleiteten.

Der sich unten ansammelnde Aldehyd wird stets oben wieder in den Tropftrichter gegossen. Nach ca. 8-stündigem Durchleiten von Sauerstoff scheiden sich bereits die ersten Crotonsäurekrystalle aus. Man lässt die Apparatur ca. 25—30 Stunden in Betrieb und stellt sie während der Nacht unter Sauerstoffdruck. Der Aldehyd erstarrt dann zu einem Krystallkuchen, den man mit Äther aus dem Trockenturm hinauslösen kann. Auf diese Weise erhält man nach der Destillation unter vermindertem Druck reine halogenfreie Crotonsäure in einer Ausbeute von ca. 43% der Theorie, d. i. 52,8% in bezug auf den angewandten Aldehyd.

Zur Darstellung des Crotonylchlorids wurde das staubtrockene Natriumsalz der Crotonsäure mit absolutem, alkoholfreiem Äther überschichtet und aus einem Tropftrichter allmählich die berechnete Menge Phosphortrichlorid zugegeben. Als etwa die Hälfte des Trichlorids zugetropft war, geriet der Äther von selbst ins Sieden. Sobald diese Reaktion etwas nachgelassen hatte, erhitzte man noch während anderthalb Stunden auf dem Wasserbad und goss nach dem Absitzenlassen die überstehende Flüssigkeit ab. Der Niederschlag wurde wiederholt mit absolutem Äther ausgekocht und die ätherische Lösung jeweils abdekantiert. Unter Anwendung eines Aufsatzes mit *Raschig*-

[1]) Diese Reaktion wurde schon von *Marcel Delépine* und *Alice Duchesne* zur Darstellung von Crotonsäure benützt, indem sie durch mehrere miteinander verbundene Kolben, die Crotonaldehyd enthielten, während 3—4 Tagen Sauerstoff leiteten. Ausbeute 45—50%, bezogen auf das Gewicht des angewandten Aldehyds. Bl. [4] **35**, 1312 (1924).

ringen befreite man das Crotonylchlorid vom Äther und fraktionierte es aus einem *Claisen*-kölbchen mit hohem Ansatzrohr. Sdp. 120°. 26,3% Ausbeute.

Die Veresterung wurde in der üblichen Weise vorgenommen. Ausbeute an Rohester = 41,8%. Trotz aller Vorsichtsmassregeln gelang es nicht, einen ganz halogenfreien Crotonsäure-ester zu erhalten.

0,3066 gr Subst. gaben 0,0036 gr AgCl
0,3438 gr Subst. gaben 0,0052 gr AgCl
Gef. Cl 0,29; 0,37%

Dieser Chlorgehalt macht sich auch in den etwas zu niedrig gefundenen Kohlenstoffwerten bemerkbar.

0,2341 gr Subst. gaben 0,6145 gr CO_2 und 0,1839 gr H_2O
0,2450 gr Subst. gaben 0,6431 gr CO_2 und 0,1936 gr H_2O
0,2187 gr Subst. gaben 0,5754 gr CO_2 und 0,1680 gr H_2O
$C_{15}H_{22}O_3$ Ber. C 71,95 H 8,86%
Gef. „ 71,59; 71,59; 71,77 „ 8,79; 8,84; 8,60%

Der Crotonsäure-ester des Camphylcarbinols ist eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit, die sich in Alkohol, Äther und Benzol leicht löst. Sdp. im Hochvakuum 79°.

Polarisation.

		C	D	Hg	F
		a) in Substanz.			
Rohr = 0,5 dm	α_λ^{20}	22,38°	29,69°	36,67°	52,31°
$d_4^{20} = 1{,}0506$	$[\alpha]_\lambda^{20}$	42,60	56,52	69,80	99,59
		b) in Benzol.			
Rohr = 1 dm	α_λ^{20}	2,23°	3,06°	3,84°	5,59°
$p = 10\%$					
$d_4^{20} = 0{,}8928$	$[\alpha]_\lambda^{20}$	24,94	34,30	42,97	62,58

Sorbinsäure-ester.

$C_{10}H_{15}O \cdot CH_2 \cdot OOC \cdot CH = CH \cdot CH = CH \cdot CH_3$

Zur Darstellung der Sorbinsäure kondensierten wir Crotonaldehyd mit Malonsäure in Gegenwart von Pyridin[1]). Das Säurechlorid wurde dann analog dem Crotonylchlorid dargestellt. Ausbeute = 30,5%.

Der Sorbinsäure-ester des Camphylcarbinols ist eine sehr empfindliche Substanz, die auch bei der Hochvakuumdestillation Spuren von Zersetzungsprodukten zeigt. Sdp. im Hochvakuum 99°. Unmittelbar nach der Destillation ist er eine gelbe, leichtbewegliche Flüssigkeit, die sich in Äther und Benzol leicht löst, in Alkohol aber schwer löslich ist. Schon nach wenigen Tagen ist er in ein festes, gelbes Harz verwandelt.

0,2538 gr Subst. gaben 0,6833 gr CO_2 und 0,1978 gr H_2O
0,1754 gr Subst. gaben 0,4726 gr CO_2 und 0,1360 gr H_2O
0,1956 gr Subst. gaben 0,5266 gr CO_2 und 0,1523 gr H_2O
$C_{17}H_{24}O_3$ Ber. C 73,86 H 8,76%
Gef. „ 73,43; 73,48; 73,43 „ 8,72; 8,68; 8,71%

[1]) *Doebner*, B. **33**, 2141 (1900).

Polarisation.

		C	D	Hg	F
a) in Substanz.					
Rohr = 0,5 dm	α_λ^{20}	21,40°	28,46°	35,23°	50,64°
d_4^{20} = 1,0433	$[\alpha]_\lambda^{20}$	41,02	54,55	67,54	97,08
b) in Benzol.					
Rohr = 1 dm	α_λ^{20}	2,21°	3,02°	3,80°	5,63°
p = 10%					
d_4^{20} = 0,8928	$[\alpha]_\lambda^{20}$	24,80	33,86	42,61	63,00

Zusammenstellung der Resultate.

I.

1. Bei der Einwirkung von Ferrichlorid auf Oxymethylencampher wurden erhalten:

a) α-Chlorcampher.

2. Bei länger dauernder Einwirkung:

b) Campherchinon;

c) Camphersäure-anhydrid.

3. Campherchinon wurde durch Kochen mit Ferrichloridlösung in Camphersäure-anhydrid und Camphersäure übergeführt.

4. Es wurde gezeigt, dass Camphersäure-anhydrid mit Wasserdämpfen z. T. unzersetzt flüchtig ist.

5. Einwirkung von Ferribromid auf Oxymethylencampher führte zu α-Bromcampher.

II.

1. Folgende Ester des Camphylcarbinols wurden neu dargestellt und beschrieben:

a) Propionsäure-ester;

b) Isobuttersäure-ester;

c) Buttersäure-ester;

d) n-Valeriansäure-ester;

e) Hexahydrobenzoësäure-ester;

f) Phenylessigsäure-ester;

g) Hydrozimtsäure-ester;

h) Zimtsäure-ester;

i) Crotonsäure-ester;

k) Sorbinsäure-ester.

2. Sämtliche Ester wurden in Substanz und in 10-proz. Benzollösung polarimetrisch untersucht.

Curriculum vitae.

Ich, *Margrit Schaerer*, von Basel und Bern, wurde am 25. Oktober 1896 in Basel geboren als Tochter des Eduard Schaerer, Hafnermeister, und seiner Gattin Bertha geb. Wüthrich. Ich besuchte die Primarschule, die untere Töchterschule, während eines Jahres die Allgemeine Abteilung der obern Töchterschule und trat dann in die Gymnasial-Abteilung dieser Anstalt über. Im Frühjahr 1917 erwarb ich mir dort das Maturitätszeugnis.

Nachher studierte ich an der Universität Basel Chemie. Im Februar 1920 bestand ich das anorganische und physikalisch-chemische, im Dezember 1921 das organische Vorexamen. Während des Wintersemesters 1920/21 war ich Vorlesungsassistentin in der organischen Hauptvorlesung. Im März 1922 begann ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe die vorliegende Arbeit. Sie fand im Mai 1924 ihren Abschluss. Seit dem Januar 1923 war ich Assistentin für die optischen Arbeiten.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

K. Bassalik, A. L. Bernoulli, E. Faust, Fr. Fichter, A. Hagenbach, H. Kreis, R. Menzel, P. Ruggli, H. Rupe, G. Senn, H. Veillon, H. Zickendraht, Fr. Zschokke.

Allen meinen Lehrern spreche ich an dieser Stelle meinen bleibenden Dank aus, insbesondere Herrn Prof. Dr. H. Rupe für seine mannigfachen Ratschläge und Anregungen, die ich in erhöhtem Masse während meiner Assistentenzeit erfahren durfte.